

05P14469
05

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 2 7 日
Date of Application:

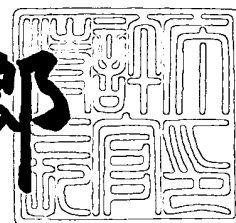
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 4 7 1 8 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 4 7 1 8 7]

出 願 人 東京応化工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 4 9 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 J96039A1

【提出日】 平成14年 8月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/004 506

【発明の名称】 リソグラフィ用下地材

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 井口 悦子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 越山 淳

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 田中 健

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100106909

【弁理士】

【氏名又は名称】 棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106057

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳井 則子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117103

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リソグラフィー用下地材

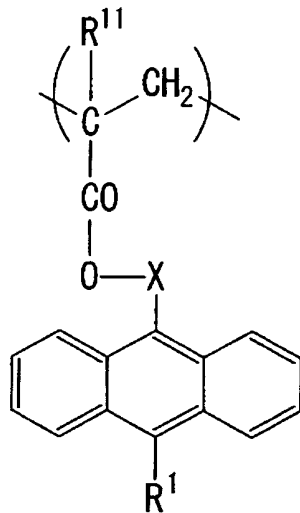
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 以下の (a) 成分、(b) 成分、及び (c) 成分

(a) 架橋剤、

(b) 以下の一般式 (1)

【化 1】



... (1)

(式中、R¹ は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、あるいはハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基のうちの少なくともひとつで置換された炭素原子数 1～5 の炭化水素基を示し；

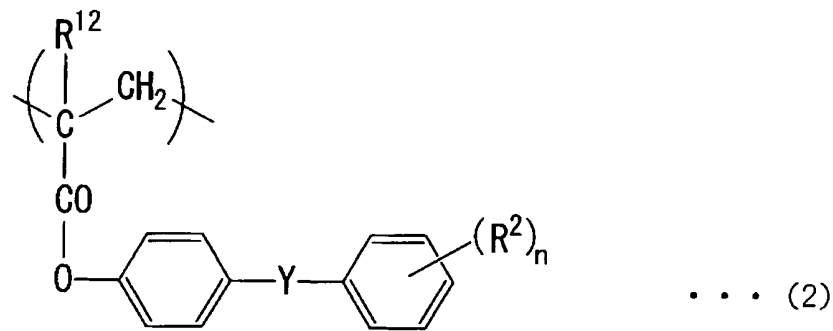
X は、炭素原子数 1～4 のアルキル鎖；

R¹¹ は水素原子またはメチル基を示す。)

で表わされる (メタ) アクリル酸エステルユニットと、

以下の一般式 (2)

【化2】



(式中、 R^2 は水酸基、カルボキシル基、あるいは水酸基、カルボキシル基のうちの少なくともひとつで置換された炭素原子数 1～5 の炭化水素基を示し；

Y は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、または $-\text{SO}-$ であり；

n は 1～4 であり；

R^{12} は水素原子またはメチル基を示す。)

で表わされる (メタ) アクリル酸エステルユニットと、を有する共重合体、

(c) 有機溶剤、

を含有することを特徴とするリソグラフィー用下地材。

【請求項 2】 前記 (b) 成分が、さらに以下の一般式 (3)

【化3】



(式中、 R^3 は、炭素原子数 1～5 の炭化水素基であり；

R^{13} は水素原子またはメチル基を示す。)

で表わされる (メタ) アクリル酸エステルユニットを有する共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項3】 前記（a）成分が、アミノ基および／またはイミノ基を有する含窒素化合物であって、当該含窒素化合物中に存在する全てのアミノ基および／またはイミノ基において、少なくとも2つの水素原子がヒドロキシアルキル基および／またはアルコキシアルキル基で置換されていることを特徴とする請求項1または2に記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項4】 前記（a）成分が、前記ヒドロキシアルキル基および／またはアルコキシアルキル基と、モノヒドロキシモノカルボン酸との縮合反応物であることを特徴とする請求項3に記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項5】 前記モノヒドロキシモノカルボン酸において、水酸基とカルボキシル基が、同一の炭素原子、または隣接するふたつの炭素原子のそれぞれに結合していることを特徴とする請求項4に記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項6】 前記モノヒドロキシモノカルボン酸が、マンデル酸、乳酸、およびサリチル酸の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項5に記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項7】 さらに（d）高吸光性成分を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項8】 前記（d）成分が、水酸基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、及びカルボキシル基の中から選ばれる少なくとも1つの置換基を有する、アントラセン系化合物、スルホン系化合物、スルホキシド系化合物及びベンゾフェノン系化合物の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項7に記載のリソグラフィー用下地材。

【請求項9】 基板の上に、請求項1～8のいずれか一項に記載のリソグラフィー用下地材を塗布し、加熱して架橋反応させることにより、リソグラフィー用下地材層を設け、該リソグラフィー用下地材層の上にホトレジスト層を設けた後、露光し、現像してレジストパターンを得ることを特徴とするレジストパターンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリソグラフィー用下地材とこれを用いた及びレジストパターンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体素子のリソグラフィー工程においては、デバイスの集積度の向上に伴い、露光光の短波長化が進んでいる。このような短波長の露光光を用いて基板の上に形成されたホトレジスト層を露光すると、基板で反射される反射光が大きくなり、その影響によって所望のレジストパターンが得られない場合がある。そこで、基板とホトレジスト層との間にいわゆる反射防止膜（リソグラフィー用下地材層）を形成し、このような反射光を吸収させて、反射光の影響を低減、抑制することが行われている。

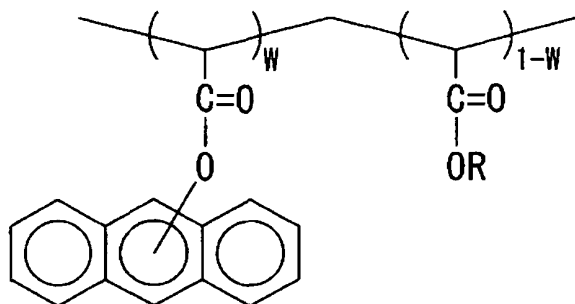
【0003】

従来の反射防止膜を形成するためのリソグラフィー用下地材としては、例えば特開平6-118631号公報に記載のものが挙げられる。

特開平6-118631号公報に記載のリソグラフィー用下地材は、以下の〔化4〕に示した構造を有するアントラセンエステルユニットを有するアクリル系樹脂（樹脂成分）と、グリコールウリル等の架橋剤を、有機溶剤に溶解したものである。

【0004】

【化4】



（式中、Rは1つの水素または1つのアルキル基であり、wはポリマー中のアントラセンエステルユニットのモル分率であり、0.1～1.0の値が適切である

。)

【0005】

このリソグラフィー用下地材を用いたリソグラフィー工程では、例えば基板の上にリソグラフィー用下地材を塗布し、その後、後に形成するホトレジスト層とのミキシングを防ぐため、加熱処理して、樹脂成分を架橋反応させることにより、リソグラフィー用下地材層を形成する。そして、このリソグラフィー用下地材層の上にホトレジスト層を形成し、選択的に露光する。このとき、ホトレジスト層を透過した光はリソグラフィー用下地材層によって吸収されるため、上述の様な反射光の影響を低減、抑制することができる。その後、現像することにより、レジストパターンが得られる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平6-118631号公報に記載のリソグラフィー用下地材は、高吸光特性（すなわち高吸光係数、高屈折率）を維持しつつ、良好な成膜性を得ることができないという問題があった。リソグラフィー用下地層の成膜性が低下すると、いわゆるホトレジスト層とのミキシングが生じ、所望のレジストパターン形状が得られなかった。反対に成膜性を向上させる手段を講じた場合、目的とする高吸光特性が得られなかった。

本発明は前記事情に鑑てなされたもので、高吸光特性を維持しつつ、良好な成膜性を得ることができるリソグラフィー用下地材を提供することを課題とする。

【0007】

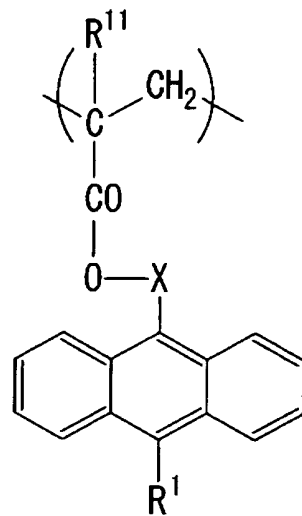
【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために、第1の発明は、以下の（a）成分、（b）成分、及び（c）成分

（a）架橋剤、

（b）以下の一般式（1）

【化5】



... (1)

(式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、あるいはハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基のうちの少なくともひとつで置換された炭素原子数 1 ～ 5 の炭化水素基を示し；

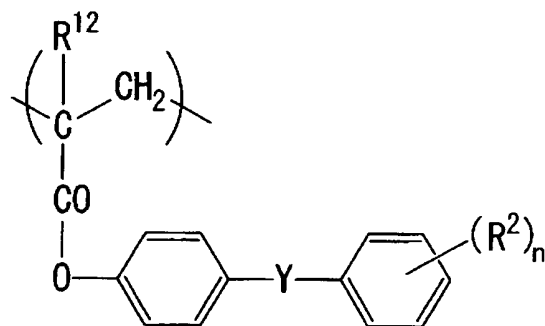
X は、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル鎖；

R^{11} は水素原子またはメチル基を示す。)

で表わされる (メタ) アクリル酸エステルユニットと、

以下の一般式 (2)

【化6】



... (2)

(式中、 R^2 は水酸基、カルボキシル基、あるいは水酸基、カルボキシル基のうちの少なくともひとつで置換された炭素原子数 1 ～ 5 の炭化水素基を示し；

Y は $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、または $-SO-$ であり；

n は 1 ～ 4 であり；

R¹² は水素原子またはメチル基を示す。）

で表わされる（メタ）アクリル酸エステルユニットと、を有する共重合体、

（c）有機溶剤、

を含有することを特徴とするリソグラフィー用下地材である。

第 2 の発明は、前記（b）成分が、さらに以下の一般式（3）

【化 7】



（式中、R³ は、炭素原子数 1 ～ 5 の炭化水素基であり；

R¹³ は水素原子またはメチル基を示す。）

で表わされる（メタ）アクリル酸エステルユニットを有する共重合体であることを特徴とする前記第 1 の発明のリソグラフィー用下地材である。

第 3 の発明は、前記（a）成分が、アミノ基および／またはイミノ基を有する含窒素化合物であって、当該含窒素化合物中に存在する全てのアミノ基および／またはイミノ基において、少なくとも 2 つの水素原子がヒドロキシアルキル基および／またはアルコキシアルキル基で置換されていることを特徴とする前記第 1 または第 2 の発明のリソグラフィー用下地材である。

第 4 の発明は、前記（a）成分が、前記ヒドロキシアルキル基および／またはアルコキシアルキル基と、モノヒドロキシモノカルボン酸との縮合反応物であることを特徴とする前記第 3 の発明のリソグラフィー用下地材である。

第 5 の発明は、前記モノヒドロキシモノカルボン酸において、水酸基とカルボキシル基が、同一の炭素原子、または隣接するふたつの炭素原子のそれぞれに結合していることを特徴とする前記第 4 の発明のリソグラフィー用下地材である。

第 6 の発明は、前記モノヒドロキシモノカルボン酸が、マンデル酸、乳酸、お

よびサリチル酸の中から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする前記第 5 の発明のリソグラフィー用下地材である。

第 7 の発明は、さらに (d) 高吸光性成分を含有することを特徴とする前記第 1 ～ 6 の発明のいずれかのリソグラフィー用下地材である。

第 8 の発明は、前記 (d) 成分が、水酸基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、及びカルボキシル基の中から選ばれる少なくとも 1 つの置換基を有する、アントラセン系化合物、スルホン系化合物、スルホキド系化合物及びベンゾフェノン系化合物の中から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする前記第 7 の発明のリソグラフィー用下地材である。

第 9 の発明は、基板の上に、前記第 1 ～ 8 のいずれかの発明のリソグラフィー用下地材を塗布し、加熱して架橋反応させることにより、リソグラフィー用下地材層を設け、該リソグラフィー用下地材層の上にホトレジスト層を設けた後、露光し、現像してレジストパターンを得ることを特徴とするレジストパターンの製造方法である。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

(リソグラフィー用下地材)

以下、本発明のリソグラフィー用下地材について、具体例を挙げて詳細に説明する。

【 0 0 0 9 】

(a) 架橋剤

(a) 成分は架橋剤である。後述する様に (b) 成分を架橋させることができれば特に限定するものではないが、アミノ基および／またはイミノ基を有する含窒素化合物であって、当該含窒素化合物中に存在する全てのアミノ基および／またはイミノ基において、少なくとも 2 つの水素原子がヒドロキシアルキル基および／またはアルコキシアルキル基で置換された含窒素化合物が好ましい。

前記置換基の数は、含窒素化合物中、2 以上、実質的には 6 以下とされる。

【 0 0 1 0 】

具体的には、例えばメラミン系化合物、尿素系化合物、グアナミン系化合物、

アセトグアナミン系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物、スクシニルアミド系化合物、エチレン尿素系化合物等において、アミノ基および／またはイミノ基の2つ以上の水素原子が、メチロール基またはアルコキシメチル基あるいはその両方で置換された化合物等を挙げることができる。

【0011】

これらの含窒素化合物は、例えば、上記メラミン系化合物、尿素系化合物、グアナミン系化合物、アセトグアナミン系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物、スクシニルアミド系化合物、エチレン尿素系化合物等を、沸騰水中においてホルマリンと反応させてメチロール化することにより、あるいはこれにさらに低級アルコール、具体的にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等と反応させてアルコキシ化することにより、得ることができる。

【0012】

これらの含窒素化合物の中でも、含窒素化合物がアミノ基及び／またはイミノ基を有し、当該アミノ基及び／またはイミノ基の水素原子の少なくとも2個がメチロール基、またはアルコキシメチル基、あるいはその両方で置換されたベンゾグアナミン系化合物、グアナミン系化合物、メラミン系化合物、および尿素系化合物が好ましい。中でも、特にメラミン系化合物が好ましい。そして、これらはトリアジン環1個あたり、メチロール基またはアルコキシメチル基を平均3個以上6個未満有するものがより好ましい。

このような含窒素化合物としては、具体的には、メトキシメチル化ベンゾグアナミン、エトキシメチル化ベンゾグアナミン、イソプロポキシメチル化ベンゾグアナミン、イソブトキシメチル化ベンゾグアナミン、メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン等のベンゾグアナミン系化合物；メトキシメチル化メラミン、エトキシメチル化メラミン、イソプロポキシメチル化メラミン、イソブトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミン等のメラミン系化合物；メトキシメチル化グリコールウリル、エトキシメチル化グリコールウリル、イソブトキシメチル化グリコールウリル等のグリコールウリル系化合物などが挙げられる。

【0013】

また、前記 (a) 成分が、前記ヒドロキシアルキル基および／またはアルコキシアルキル基と、モノヒドロキシモノカルボン酸との縮合反応物であると、レジストパターン下部の形状改善の観点（フッティングの防止）から好ましい。

前記モノヒドロキシモノカルボン酸としては、水酸基とカルボキシル基が、同一の炭素原子、または隣接するふたつの炭素原子のそれぞれに結合しているものがフッティング防止の点から好ましい。

具体的にはグリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン酸、サリチル酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸 2-ヒドロキシ-p-トルイル酸、2, 4-ジヒドロキシ-6-メチル安息香酸、4-アリル-2-ヒドロキシ-6-メチル安息香酸、ヒドロキシフタル酸、ヒドロキシイソフタル酸、ヒドロキシテレフタル酸 2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸、マンデル酸、3-ヒドロキシ-2-フェニルプロピオン酸及び3-ヒドロキシ-3-フェニルプロピオン酸等が挙げられる。中でもマンデル酸、乳酸、サリチル酸が好ましく用いられる。

また、モノヒドロキシモノカルボン酸との縮合反応物を用いる場合は、縮合前の (a) 成分 1 mol に対して 0.01～6 mol、好ましくは 0.1～5 mol の割合でモノヒドロキシカルボン酸を、縮合反応して得られる反応物を用いることが、フッティング防止の効果の点から好ましい。縮合反応の方法は常法によって行うことができる。

なお、(a) 成分は、1種または2種以上の化合物を混合して用いることができる。

【0014】

(a) 成分は、リソグラフィー用下地材中の全固形分中（通常は (a) 成分と (b) 成分と、必要に応じて加えられる (d) 成分と他の添加剤の合計）、2～70 質量% 配合されていることが好ましく、特に 5～50 質量% であることが好ましい。

下限値未満では十分な架橋反応が生じず、上限値を超えると成膜性が低下し、

適切ではない場合がある。

【0015】

(b) 共重合体 (樹脂成分)

(b) 成分は、前記一般式 (1) で表される (メタ) アクリル酸エステルユニット (以下、第1のユニットと言う場合がある) と、前記一般式 (2) で表される (メタ) アクリル酸エステルユニット (以下、第2のユニットという場合がある) を必須成分とする共重合体 (樹脂成分) である。なお、(メタ) アクリル酸とはメタクリル酸とアクリル酸の一方または両方を示したものである。

【0016】

・第1のユニット

第1のユニットは前記一般式 (1) で表される。

なお、前記一般式 (1) において、Xのアルキル鎖は、炭素原子数1～4の直鎖又は分岐鎖状のものである。

また、第1のユニットにおいては、アントラセンが結合していることが重要であり、式中R¹で示された水素以外の置換基を有していてもその効果は阻害されない。また、Xは比較的短いアルキル鎖であるので、これらの中から選択すれば同様の効果が得られる。

【0017】

・第2のユニット

第2のユニットは前記一般式 (2) で表されるものである。

なお、前記一般式 (2) において、Yは-SO₂、-CO、または-SOであり、K_rFエキシマレーザに対する吸収が高い点から、-SO₂が好ましい。

前記 (b) 成分が第2のユニットを有することにより、(a) 成分の添加量に対するマージンが大きくなり、これにより高屈折率を得ることができる。つまり、高吸光特性を維持しつつ良好な成膜性が得られる。

【0018】

また、前記 (b) 成分は、さらに前記一般式 (3) で表される (メタ) アクリル酸エステルユニット (第3のユニットという場合がある。) を有する共重合体

であると、高エッチングレート特性が得られるため、好ましい。

一般式(3)において、式中、 R^3 は、炭素原子数1～5の直鎖または分岐鎖状の炭化水素基である。

【0019】

前記第1のユニットの割合は、樹脂(b成分)中、90～10質量%、特に70～30質量%であることが好ましい。90質量%をこえる場合、有機溶剤への溶解性が低下するおそれがあり、10質量%を下回ると反射光に対する吸収能が低下するおそれがある。

また、前記第2のユニットは、樹脂(b成分)中、90～10質量%、特に70～20質量%であることが好ましい。90質量%をこえると反射光に対する吸収能が低下するおそれがあり、10質量%を下回る場合は架橋反応性が低下し、成膜性が悪化するおそれがある。

さらに前記第3のユニットは、前記第1のユニットと第2のユニットの残部である。

【0020】

(b)成分の材料となる、前記第1のユニット、前記第2のユニット、または前記第3のユニットを構成するモノマーは、それぞれ公知の方法で合成することができる。

(b)成分は前記材料となるモノマーを、公知の方法によって共重合することにより得ることができる。

(b)成分の質量平均分子量は1000～500000とされる。

なお、(b)成分は、1種または2種以上の共重合体を混合して用いることもできる。

【0021】

また、(b)成分は、リソグラフィー用下地材に含まれる全固形分(通常は(a)成分と(b)成分と、必要に応じて加えられる(d)成分と他の添加剤の合計)中30～98質量%配合されることが好ましく、特に50～95質量%配合されることが好ましい。下限値未満では成膜性が劣る場合があり、上限値を超えると架橋効率が低下するおそれがある。

【 0 0 2 2 】**(c) 有機溶剤**

(c) 成分は、リソグラフィー用下地材に通常用いられるものであれば特に制限することなく用いることができる。

具体的には、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン、1, 1, 1-トリメチルアセトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールまたはジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環状エーテル類；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類等を挙げることができる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、2-ヘプタン、乳酸エチルが好ましい。

【 0 0 2 3 】

そして、(c) 成分を用いて、リソグラフィー用下地材中の固形分濃度（通常は (a) 成分と (b) 成分と、必要に応じて加えられる (d) 成分と他の添加剤の合計）が 0. 5 ～ 5 0 質量%、好ましくは 1 ～ 2 0 質量%となる様にリソグラフィー用下地材を調整すると好ましい。下限値未満では必要とされる膜厚が得られず、上限値を超えると塗膜性が悪化するおそれがある。

【 0 0 2 4 】**(d) 高吸光性成分**

リソグラフィー用下地材には、さらに (d) 成分を加えると、光の吸収特性がさらに向上し、好ましい。

(d) 成分は、ホトレジスト層の露光光に対して高い吸収能を有し、基板から

の反射によって生じる定在波や基板表面の段差による乱反射を防ぐことができるものであればよく、特に制限はないが、K r F エキシマレーザーの吸収能が高いものが好ましい。

例えばサリシレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、アゾ系化合物、ポリエン系化合物、アントラキノン系化合物、スルホン系化合物（好ましくはビスフェニルスルホン系化合物）、スルホキシド系化合物（ビスフェニルスルホキシド系化合物）、アントラセン系化合物等、いずれも使用することができる。

中でも、水酸基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、及びカルボキシル基の中から選ばれる少なくとも 1 つの置換基を有する、アントラセン系化合物、ビスフェニルスルホン系化合物、ビルフェニルスルホキシド系化合物及びベンゾフェノン系化合物の中から選ばれる少なくとも 1 種であると K r F エキシマレーザーの吸収能が高く好ましい。

なお、(d) 成分は、1 種または 2 種以上混合して用いることができる。

【0 0 2 5】

これらの中で特に好ましいのは、例えばアントラセン系化合物またはビスフェニルスルホン系化合物である。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0 0 2 6】

前記ベンゾフェノン系化合物としては、例えば 2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 5, 6' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 6 - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、4 - ジメチルアミノ - 2', 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、4 - ジメチルアミノ - 3', 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0 0 2 7】

また、ビスフェニルスルホン系化合物およびビスフェニルスルホキシド系化合

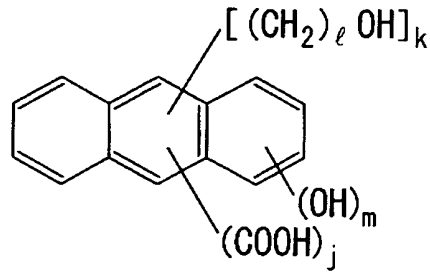
物としては、ビス（ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（ポリヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（ポリヒドロキシフェニル）スルホキシドが好ましく、このようなものとしては、例えばビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（2, 3-ジヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（5-クロロ-2, 3-ジヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（2, 4-ジヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（2, 4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル）スルホン、ビス（5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（2, 5-ジヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（3, 4-ジヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（3, 5-ジヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（2, 3, 4-トリヒドロキシ-6-メチルフェニル）スルホン、ビス（5-クロロ-2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（5-クロロ-2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（2, 3-ジヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（5-クロロ-2, 3-ジヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（2, 4-ジヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（2, 4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル）スルホキシド、ビス（5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（2, 5-ジヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（3, 4-ジヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（3, 5-ジヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（2, 3, 4-トリヒドロキシ-6-メチルフェニル）スルホキシド、ビス（5-クロロ-2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（5-クロロ-2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル）スルホキシド等が挙げられる。

【0028】

さらに、アントラセン系化合物としては、例えば下記〔化8〕の一般式

【0029】

【化8】



【0030】

(式中、 l は 1～10 の整数、 m は 0～8 の整数、 j は 0～6 の整数、 k は 0～6 の整数であり、ただし、 k と n が同時に 0 となることはない)

【0031】

で表される化合物を挙げることができる。

【0032】

上記【化8】で表される化合物としては、具体的には、1-ヒドロキシアントラセン、9-ヒドロキシアントラセン、1, 2-ジヒドロキシアントラセン、1, 5-ジヒドロキシアントラセン、9, 10-ジヒドロキシアントラセン、1, 2, 3-トリヒドロキシアントラセン、1-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシエチルアントラセン、9-ヒドロキシヘキシルアントラセン、9-ヒドロキシオクチルアントラセン、9, 10-ジヒドロキシメチルアントラセン等が挙げられ、さらには9-アントラセンカルボン酸、9, 10-アントラセンジカルボン酸、グリシジル化アントラセンカルボン酸、グリシジル化アントラセニルメチルアルコール、アントラセニルメチルアルコールと多価カルボン酸（例えば、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、2, 2-ジメチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸等）との縮合生成物なども好適に使用することができる。

【0033】

これらの中でも、反応性が高く、かつインターミキシングが発生しにくい等の

条件を満たし、加えて吸光性が高いという点から、アントラセン系化合物、特に 9-アントラセンメタノール、9、10-ジアントラセンメタノール、9-アントラセンカルボン酸及び 9，10-アントラセンジカルボン酸が好ましい。

【0034】

(d) 成分は全固形分（通常は (a) 成分と (b) 成分と、必要に応じて加えられる (d) 成分と他の添加剤の合計）中、0.1～50 質量% 配合されることが好ましく、特に 10～30 質量% であることが好ましい。下限値未満では効果が得られず、上限値をこえると成膜性不良となるおそれがある。

【0035】

(e) 酸性化合物

リソグラフィー用下地材には、(e) 酸性化合物を配合することができる。

(e) 成分を配合すると、フットイングの防止特性が向上する。

【0036】

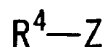
(e) 成分としては、フットイングの防止の点から、硫黄含有酸残基をもつ無機酸、有機酸またはそれらのエステル等や、活性光線により酸を発生する化合物（酸発生剤）等が挙げられる。

【0037】

硫黄含有酸残基をもつ無機酸としては、硫酸、亜硫酸、チオ硫酸等が挙げられるが、特に硫酸が好ましい。硫黄含有酸残基をもつ有機酸としては、有機スルホン酸が挙げられる。また、それらのエステルとしては、有機硫酸エステル、有機亜硫酸エステル等が挙げられる。これらの中でも、特に有機スルホン酸、例えば、下記【化9】の一般式

【0038】

【化9】



（式中、 R^4 は、置換基を有していてもいなくてもよい炭化水素基を示し、Z はスルホン酸基を示す）

で表される化合物が好ましい。

【0039】

前記R⁴としては、炭素数1～20の炭化水素基が好ましく、この炭化水素基は、飽和であっても不飽和であってもよく、また直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

置換基としては、例えばフッ素原子等のハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基等が挙げられ、これらの置換基は1個導入されていてもよいし、複数個導入されていてもよい。

【0040】

また、R⁴が芳香族炭化水素基の場合、例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が例示されるが、中でもフェニル基が好ましい。また、これらの芳香族炭化水素基の芳香環には、炭素数1～20のアルキル基を1～複数個結合していてもよい。そのほか、この芳香環は、フッ素原子等のハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基等の置換基の1個または複数個で置換されていてもよい。

【0041】

このような有機スルホン酸としては、ホトレジストパターン下部の形状改善効果の点から、特にノナフルオロブタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、またはこれらの混合物が好適である。

【0042】

さらに(e)成分の酸発生剤としては、具体的には例えば以下の化合物が挙げられる。

【0043】

(A) ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-エチルフェニルスルホニル)ジア

ゾメタン、ビス（3-メチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-フルオロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-クロロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-tert-ブチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタン類；

【0044】

(B) p-トルエンスルホン酸-2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸-2, 6-ジニトロベンジル、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸-2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジル誘導体；

【0045】

(C) ピロガロールのメタンスルホン酸エステル（ピロガロールトリメシレート）、ピロガロールのベンゼンスルホン酸エステル、ピロガロールのp-トルエンスルホン酸エステル、ピロガロールのp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、ピロガロールのメシチレンスルホン酸エステル、ピロガロールのベンジルスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのメタンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのベンゼンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのp-トルエンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのメシチレンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのベンジルスルホン酸エステル等のポリヒドロキシ化合物と脂肪族または芳香族スルホン酸エステル類；

【0046】

(D) ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、（4-メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモ

ネート、ビス (p - t e r t - ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタン
スルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリ
フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウ
ムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩；

【 0 0 4 7 】

(E) 2 - メチル - 2 - (p - トルエンスルホニル) プロピオンフェノン、2
- (シクロヘキシルカルボニル) - 2 - (p - トルエンスルホニル) プロパン、
2 - メタンスルホニル - 2 - メチル - (4 - メチルチオ) プロピオフェノン、2
、 4 - ジメチル - 2 - (p - トルエンスルホニル) ペンタン - 3 - オン等のスル
ホニルカルボニルアルカン類；

【 0 0 4 8 】

(F) 1 - p - トルエンスルホニル - 1 - シクロヘキシルカルボニルジアゾメタ
ン、1 - ジアゾ - 1 - メチルスルホニル - 4 - フェニル 2 - ブタノン、1 - シク
ロヘキシルスルホニル - 1 - シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1 - ジア
ゾ - 1 - シクロヘキシルスルホニル - 3, 3 - ジメチル - 2 - ブタノン、1 - ジ
アゾ - 1 - (1, 1 - ジメチルエチルスルホニル) - 3, 3 - ジメチル - 2 - ブ
タノン、1 - アセチル - 1 - (1 - メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、1
- ジアゾ - 1 - (p - トルエンスルホニル) - 3, 3 - ジメチル - 2 - ブタノン
、1 - ジアゾ - 1 - ベンゼンスルホニル - 3, 3 - ジメチル - 2 - ブタノン、1
- ジアゾ - 1 - (p - トルエンスルホニル) - 3 - メチル - 2 - ブタノン、2 -
ジアゾ - 2 - (p - トルエンスルホニル) 酢酸シクロヘキシル、2 - ジアゾ - 2
- ベンゼンスルホニル酢酸 t e r t - ブチル、2 - ジアゾ - 2 - メタンスルホニ
ル酢酸イソプロピル、2 - ジアゾ - 2 - ベンゼンスルホニル酢酸シクロヘキシル
、2 - ジアゾ - 2 - (p - トルエンスルホニル) 酢酸 t e r t - ブチル等のスル
ホニルカルボニルジアゾメタン類；

【 0 0 4 9 】

(G) ベンゾイントシレート、 α - メチルベンゾイントシレート等のベンゾイン
トシレート類；

【 0 0 5 0 】

(H) 2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(2-フリル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(5-メチル-2-フリル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3, 5-ジメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3, 4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス(1, 3-ジブロモプロピル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス(2, 3-ジブロモプロピル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス(2, 3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート等のハロゲン含有トリアジン化合物類；

【0051】

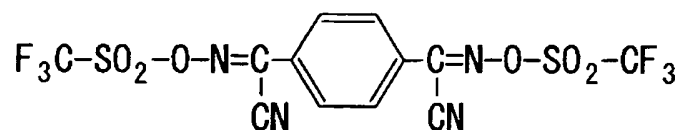
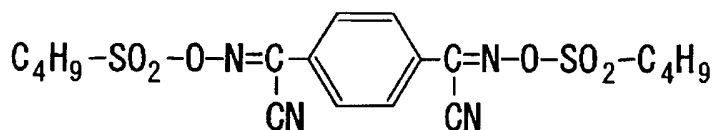
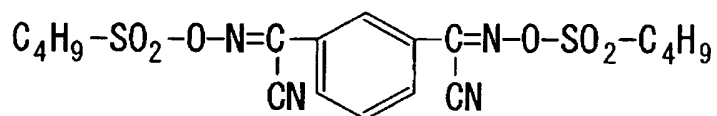
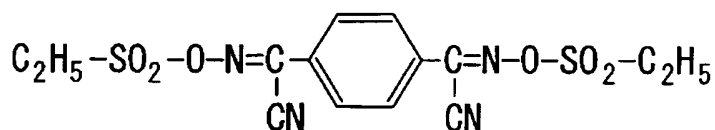
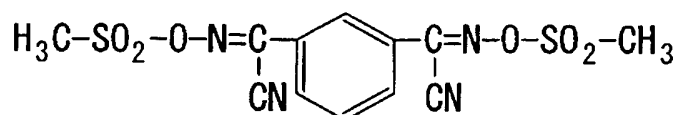
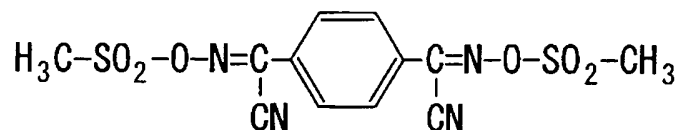
(I) α -(メチルスルホニルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、 α -(トルエンスルホニルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、 α -(p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、 α -(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、 α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-(p-メチルフェニル)アセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-(p-メトキシフェニル)アセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-クロロフェニルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2, 4-ジクロロフェニルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2, 6-ジクロロフェニルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2, 4-(ジクロロフェニルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(2-クロロベ

ンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -
(ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2-チエニルアセトニトリル、 α - (4-
ードデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) フェニルアセトニトリル、 α - (ト
ルエンスルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -
(4-ードデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシフェニルアセ
トニトリル、 α - (トリスルホニルオキシイミノ) - 3-チエニルアセトニトリ
ル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシフェニルアセトニト
リル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシフェニルアセト
ニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシ
フェニルアセトニトリル、 α - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - 4-メト
キシフェニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 4-ブ
ロモフェニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1-シ
クロペンテニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1-
シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1-
シクロヘプテニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1-
シクロオクチニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチルスルホニルオ
キシイミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (トリフルオロメチ
ルスルホニルオキシイミノ) - 1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (エ
チルスルホニルオキシイミノ) エチルアセトニトリル、 α - (プロピルスルホニ
ルオキシイミノ) プロピルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニルオ
キシイミノ) シクロペンチルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニル
オキシイミノ) シクロヘキシルアセトニトリル、 α - (シクロヘキシルスルホニ
ルオキシイミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (1-ナフチル
スルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシベンジルシアニド、 α - (2-ナフチ
ルスルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシベンジルシアニド、 α - (1-ナフ
チルスルホニルオキシイミノ) ベンジルシアニド、 α - (2-ナフチルスルホニ
ルオキシイミノ) ベンジルシアニド、 α - (10-カンファスルホニルオキシイ
ミノ) - 4-メトキシベンジルシアニド、 α - (10-カンファスルホニルオキシ
イミノ) ベンジルシアニド、 α - (3-カンファスルホニルオキシイミノ) -

4-メトキシベンジルシアニド、 α -(3-ブロモ-10-カンファスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、以下の[化10]、[化11]の式で表される化合物等のオキシムスルホネート系化合物類；

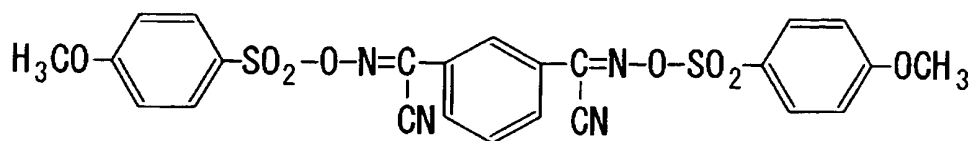
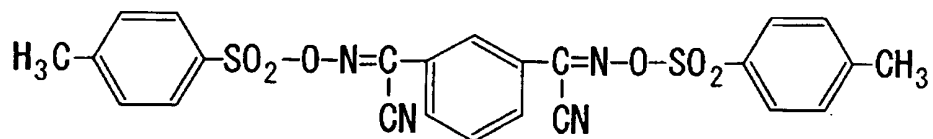
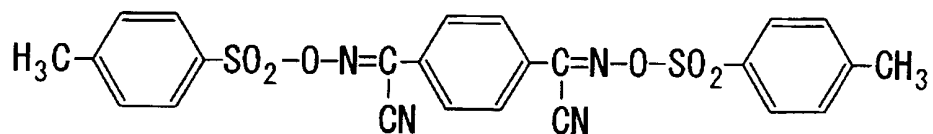
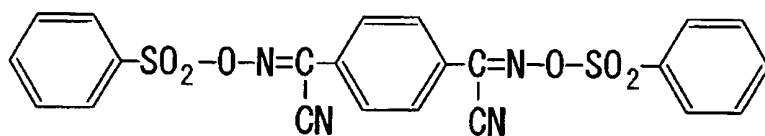
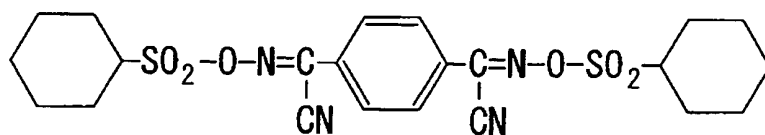
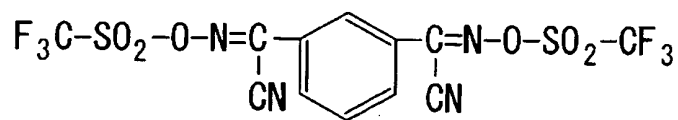
【0052】

【化10】



【0053】

【化11】



【0054】

(J) N-メチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-イソプロピルスルホニルオキシスクシンイミド、N-クロロエチルスルホニルオキシスクシンイミド、

N-(p-メトキシフェニル)スルホニルオキシスクシンイミド、N-(p-ビニルフェニル)スルホニルオキシスクシンイミド、N-ナフチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-フェニルスルホニルオキシスクシンイミド、N-(2, 3, 6-トリフェニル)スルホニルオキシスクシンイミド、N-メチルスルホニルオキシマレイミド、N-イソプロピルスルホニルオキシマレイミド、N-クロロエチルスルホニルオキシマレイミド、N-(p-メトキシフェニル)スルホニルオキシマレイミド、N-(p-ビニルフェニル)スルホニルオキシマレイミド、N-ナフチルスルホニルオキシマレイミド、N-フェニルスルホニルオキシマレイミド、N-(2, 3, 6-トリフェニル)スルホニルオキシマレイミド、N-メチルスルホニルオキシフタルイミド、N-イソプロピルスルホニルオキシフタルイミド、N-クロロエチルスルホニルオキシフタルイミド、N-(p-メトキシフェニル)スルホニルオキシフタルイミド、N-(p-ビニルフェニル)スルホニルオキシフタルイミド、N-ナフチルスルホニルオキシフタルイミド、N-フェニルスルホニルオキシフタルイミド、N-(2, 3, 6-トリフェニル)スルホニルオキシフタルイミド等のイミド系化合物類；

等を挙げることができる。

かかる酸発生剤は1種または2種以上配合することができる。

【0055】

(e) 成分の配合量は全固形分100質量部に対して0.01~30質量部、好ましくは0.1~20質量部とされる。下限値未満では効果が得られず、上限値をこえるとレジストパターンの下部にくい込みを生じるおそれがある。

【0056】

・界面活性剤

リソグラフィー用下地材には、さらに、塗布性の向上のために界面活性剤を配合することができる。

界面活性剤としては、サーフロンSC-103、SR-100（旭硝子社製）、EF-351（東北肥料社製）、フロラードFc-431、フロラードFc-135、フロラードFc-98、フロラードFc-430、フロラードFc-176（住友3M社製）、メガファックR-08（大日本インキ社製）等のフッ素

系界面活性剤等が挙げられる。

添加量は、リソグラフィー用下地材中の全固形分（通常は（a）成分と（b）成分と、必要に応じて加えられる（d）成分と他の添加剤の合計）に対して 2 0 0 0 p p m 未満の範囲で選ぶのが好ましい。

【0 0 5 7】

その他、リソグラフィー用下地材には、その効果を損なわない範囲で、公知の他の添加剤を配合することができる。

【0 0 5 8】

リソグラフィー用下地材は、（a）成分、（b）成分と、適宜添加される（d）成分、（e）成分、界面活性剤等の他の添加剤を、（c）成分に溶解することにより、調整することができる。

【0 0 5 9】

（レジストパターンの製造方法）

まず、リソグラフィー用下地材を、例えば高反射基板の上に塗布し、加熱して架橋させることにより、下地材層を形成する。

レジストパターンは、例えばこの様にして形成した下地材層の上に、常法により、ホトレジスト層を設けた後、選択的露光をし、現像することにより得ることができる。

一般的には、現像によりホトレジスト層が除去された部分について、例えば下地材層をドライエッチング等で除去し、さらに基板をエッチングして、基板の上に所定の配線パターン等を形成する。

【0 0 6 0】

架橋反応の温度条件は 1 2 0 ~ 2 0 0 ℃、好ましくは 1 6 0 ~ 2 5 0 ℃とされる。

【0 0 6 1】

リソグラフィー用下地材から下地材層を形成する方法、下地材層の厚さ、ホトレジスト層の形成方法、露光の条件等は目的に応じて適宜選択することができ、特に限定されるものではない。

ただし、前記リソグラフィー用下地材は、K r F エキシマレーザーを用いた露

光の際に、反射光等の吸収の効果が高いため、KrFエキシマレーザーで露光する用途に用いると好ましい。

【0062】

前記リソグラフィー用下地材は、上記構成により、高吸光特性を維持しつつ、良好な成膜性を得ることができる。

【0063】

また、有機溶剤に対して比較的良好な溶解性を示すため、液体状で均一なリソグラフィー用下地材の調整が容易である。

また、リソグラフィー用下地材は、平坦な基板の表面上に下地層（反射防止膜）を設ける用途のみならず、基板の上に形成された配線の凹凸により、微細な溝が形成された面を平坦化する用途にも用いられる。

また、最近実用化されている銅ダマシンプロセスにおいても、微細な溝にリソグラフィー用下地材を埋め込み、下地層を形成することが必要とされる。

なお、前記リソグラフィー用下地材は、比較的薄い膜厚でも十分な吸収が得られ、特にKrFエキシマレーザーに対して良好な特性を示す。

また、得られる下地層はエッチングレートが高いため、よりホトレジスト層を薄くすることができる。

【0064】

【実施例】

以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

[実施例1～4、比較例1～3]

以下の表1に記載の組成のリソグラフィー用下地材をそれぞれ製造した。

表1に示したリソグラフィー用下地材の組成は、実施例1、2と比べて比較例1では、光の吸収能を左右する①のアントラセンが結合したユニットの配合量が少なくなっているが、比較例1ではこれ以上①を増やすと溶剤に溶解せず、これ以上④を減少させると架橋反応が生じなくなる（いずれも成膜性が悪くなる）ため、これら溶解性と架橋反応が生じ、かつ①のユニットを最も多く配合できるという条件のバランスをとって、表1に示した組成とした。

これに対して実施例 1、2 においては、②のユニットを用いているため、①のユニットを比較例 1 よりも多量に配合しても成膜性を維持することができたので、表 1 に示した組成とした。

なお、表 1 に示した濃度はリソグラフィー用下地材中の固形分濃度である。

【0 0 6 5】

これを用いて、以下の様にして製造した下地材層について吸収特性と成膜性の評価を行った。また、さらに下地層の上に形成したレジストパターンに対してパターン形状の評価を行った。その結果を表 2 に示した。

【0 0 6 6】

すなわち、シリコン基板の上に、各リソグラフィー用下地材を塗布して未架橋の下地材層を形成し、2 0 0 ℃にて 9 0 秒間ベーク処理（加熱）し、架橋反応を生じさせて厚さ 5 0 n m の下地材層を形成した。

ついで、前記下地材層上にポジ型ホトレジストである T D U R - P 3 0 8 （東京応化工業社製）を塗布し、9 0 ℃にて 9 0 秒間ベーク処理し、膜厚 4 0 0 n m のホトレジスト膜を形成した。

そして、N S R - 2 0 0 5 E X 8 A （ニコン社製）を用いて露光処理（選択的露光）し、ホットプレート上で 1 1 0 ℃にて 9 0 秒間加熱処理を行い、さらに 2 . 3 8 質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（T M A H）水溶液にて現像処理し、純水にて洗浄し、0 . 1 8 μ m の L / S （ラインアンドスペース）パターンを形成した。

【0 0 6 7】

（下地材層の露光光に対する吸収特性（吸収特性））

下地層の N 値および K 値を測定することにより評価した。これらは K r F エキシマレーザー（波長 2 4 8 n m）に対する値であり、分光エリプソメータを用いて測定した。

【0 0 6 8】

（下地層の成膜性（成膜性））

基板の上に下地材層を成膜した試料をレジスト溶剤（P G M E、P G M E A、2 - ヘプタノン、乳酸エチル等）に 3 0 秒間浸漬処理した際の膜厚変化（膜減り

量) を測定した。

さらに、レジスト溶剤に浸漬した後の下地材層を、現像処理 (NMD-3 (東京応化工業社製) により、60 秒間パドル現像) した後の膜厚変化 (膜減り量) も同様に測定した。

膜厚変化量が $\pm 10 \text{ \AA}$ 未満であったものを OK、 $\pm 10 \text{ \AA}$ 以上であったものを NG とした。

【0069】

(レジストパターンの形状 (パターン形状))

レジストパターンを SEM (走査電子顕微鏡) にて観察し、評価した。

矩形の L/S パターンが得られているものを OK、裾引きが発生したものを NG とした。

【0070】

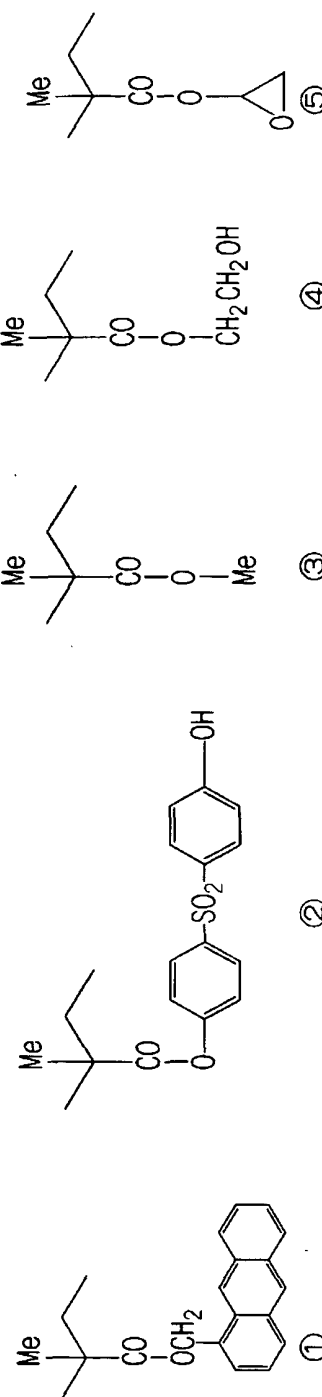
【表 1】

	(a)	(b)	(c)	(d)	濃度 (wt%)
実 1	Mx-750 (0.30g)	①+②(重合比 58:42) (0.70g)	2-ヘプタノン	—	3.0
実 2	Mx-750 変性品 (0.30g)	①+②(重合比 58:42) (0.70g)	2-ヘプタノン	—	3.0
実 3	Mx-750 (0.30g)	①+②+③(重合比 47:36:17) (0.50g)	PGMEA	—	3.0
実 4	Mx-750 (0.30g)	①+②+③(重合比 47:36:17) (0.50g)	PGMEA	9-アントラセンカルボン酸 (0.20g)	3.0
比 1	Mx-750 (0.30g)	①+③+④(重合比 24:28:43) (0.70g)	PGMEA	—	3.0
比 2	Mx-750 (0.30g)	③+⑤(重合比 1:1) (0.70g)	PGMEA	—	3.0
比 3	Mx-750 (0.30g)	② (0.70g)	PGME	—	3.0

※Mx-750、及び Mx-750 変性品はいずれも三和ケミカル社製であり、変成品は構造中のメチロール基をマンデル酸と

縮合反応(縮合比は後で追加)させたもの

※(b)成分の①~④は以下の通り



【0071】

【表 2】

	吸収特性 (N 値/K 値)	成膜性	パターン形状
実施例 1	1.55/0.69	OK	OK
実施例 2	1.51/0.67	OK	OK
実施例 3	1.55/0.65	OK	OK
実施例 4	1.60/0.67	OK	OK
比較例 1	1.50/0.65	NG	NG
比較例 2	1.63/0.04	OK	NG
比較例 3	1.82/0.24	OK	NG

※N 値及び K 値は KrF イオンレーザ-に対する値である

【0 0 7 2】

表 2 の結果より、実施例の下地材層はいずれも K 値及び N 値が高く、下地材層の膜厚が比較的薄くても露光光を吸収できる高吸光特性を有していることがわかった。

また、実施例の下地材層は、成膜性が良好であることが確認できた。

またパターン形状も良好で、下地材層により露光光の反射光が十分に吸収される効果が確認できた。

また、(d) 成分を配合した実施例 4 は吸収能が良好であった。

これに対して、(b) 成分において、第 2 のユニットに該当する②のユニットにかえて、③、④のユニットを用いた比較例 1 は、成膜性が不良であることがわかった。

また、比較例 2、3 のアントラセンが結合したユニットを有しないものは、K 値が低く、吸収能が低かったため、パターン形状が不良であった。

【0 0 7 3】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のリソグラフィー用下地材は、高吸光特性を維持しつつ良好な成膜性を得ることができる。

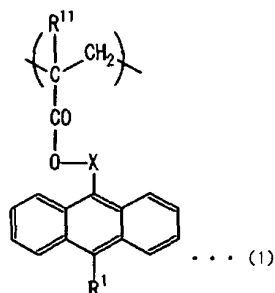
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高吸光特性を維持しつつ良好な成膜性を得ることができるリソグラフィ用下地材を提供する。

【解決手段】 (a)特定の含窒素化合物からなる架橋剤、(b)以下の一般式(1)、(2)で表わされる2種の(メタ)アクリル酸エステルユニットと、(c)有機溶剤を混合してリソグラフィ用下地材とする。

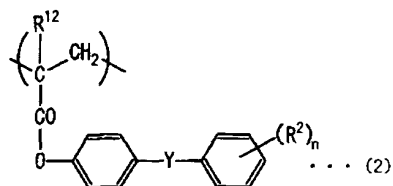
【化1】



(式中、 R^1 は、水酸基、カルボキシ基等；Xは炭素原子数1～4のアルキル鎖。)

以下の一般式(2)

【化2】



(式中、 R^2 は水酸基、カルボキシ基等；Yは-SO₂-、-CO-、または-SO-；nは1～4。)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-247187
受付番号	50201271404
書類名	特許願
担当官	小松 清 1905
作成日	平成 14 年 9 月 19 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000220239
【住所又は居所】	神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地
【氏名又は名称】	東京応化工業株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100106909
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3-23-3 ORビル
【氏名又は名称】	棚井 澄雄

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

申請人	
【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

申請人	
【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 三義

【選任した代理人】

申請人	
【識別番号】	100106057
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	柳井 則子

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 4 7 1 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社